

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-228034

(43)Date of publication of application : 03.09.1996

(51)Int.Cl. H01L 51/00
H01L 29/786

(21)Application number : 07-345004

(71)Applicant : AT & T CORP

(22)Date of filing : 08.12.1995

(72)Inventor : DODABALAPUR ANANTH
HADDON ROBERT CORT
HOWARD EDAN KATZ
TORSI LUISA

(30)Priority

Priority number : 94 353024
95 441142

Priority date : 09.12.1994
15.05.1995

Priority country : US

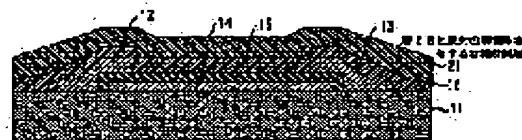
US

(54) ORGANIC THIN-FILM TRANSISTOR DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve on/off ratio of source-drain current by making contact of a second organic material with a first organic material at least in a region between a first contact means and a second contact means.

SOLUTION: A main part is constituted of a substrate 11, a source electrode 12 of a first contact means, a drain electrode 13 of a second contact means, a gate electrode 14 of a third contact means, a gate insulator layer 15, a first organic material layer 16 having a first conductivity type, a second organic material layer 21 having a second conductivity type. P-N junction is formed by making contact of the first organic material layer 16 with the second organic material layer 21 at least in a part of a region between the first organic material layer 16, and the source electrode 12 and the drain electrode 13. Further, it is a structure in which the first organic material layer 16 is in contact with the source electrode 12 and the drain electrode 13 and is not in contact with the gate electrode 14. An off-state current between the source and the drain can be decreased by forming the suitable second organic material layer 21.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.03.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 24.07.2001

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-228034

(43)公開日 平成8年(1996)9月3日

(51) Int.Cl.
H 01 L 51/00
29/786

識別記号

府内整理番号

F I
H 01 L 29/28
29/78

技術表示箇所

618B

審査請求 未請求 請求項の数9 FD (全11頁)

(21)出願番号 特願平7-345004

(22)出願日 平成7年(1995)12月8日

(31)優先権主張番号 353024

(32)優先日 1994年12月9日

(33)優先権主張国 米国(US)

(31)優先権主張番号 441142

(32)優先日 1995年5月15日

(33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 390035493

エイ・ティ・アンド・ティ・コーポレーション
AT&T CORP.アメリカ合衆国 10013-2412 ニューヨーク ニューヨーク アヴェニュー オブ
ジ アメリカズ 32

(72)発明者 アナンス ドダバラブア

アメリカ合衆国, 07946 ニュージャージー, ミリントン, ヒルトップ ロード 62

(74)代理人 弁理士 三俣 弘文

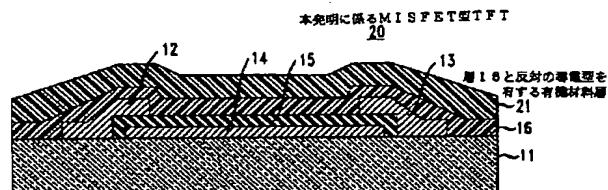
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 有機薄膜トランジスタ装置

(57)【要約】

【課題】 ソースードレイン電流のオン／オフ比の改善を含む、改善された特性を有する有機TFTデバイスを実現する。

【解決手段】 本発明は、従来の有機薄膜トランジスタ(TFT)よりも高いソース／ドレイン電流オン／オフ比を有する改善された有機TFTを有する。本発明のTFT 20は、p型第一有機材料層16(例えば α -6T)に加えて、第一材料層に接触したn型第二有機材料層21(例えばAlq)を含む。実施例は、バイアス条件に依存してn型チャネルあるいはp型チャネルトランジスタとして用いられ得る有機TFTである。ある実施例では、本発明のトランジスタは、15nm厚の α -6T(115)およびその上部に40nm厚のC₆₀(116)を有する。後者は、適切な電気的不活性な層によって、外気による劣化から保護されている。



ティングしたソースおよびドレインコンタクトを有するデバイスにおいて約 10^5 というチャネル電流オン／オフ比（変調比）を実現したことを報告している。彼らによれば、これは有機FETにおいて実現された最高のオン／オフ比である。にもかかわらず、この報告されたオン／オフ比は、従来技術に係るFETにおいて通常実現可能であって有機TFTの種々の潜在的なアプリケーションにおいて要求されているオン／オフ比よりも依然としてかなり小さい。さらに、有機TFTのキャリア易動度は非常に低く（ $2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V s}$ ）、従って高速動作には適していない。欧州特許出願第92307470、2号（公開番号第0538662A1号）は、ソースードレイン電極間のチャネルを構成し、ゲート電極とソースおよびドレイン電極との間に配置された第二有機物層に接している第一有機物層を有する有機FETを記載している。第一および第二有機物層は同一導電型を有しているが、そのキャリア濃度が異なっている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】有機TFTの原理的な重要性を考慮すると、ソースードレイン電流のオン／オフ比の改善を含む、改善された特性を有する有機TFTデバイスが実現されることが望ましい。本発明はそのようなデバイスおよびそのようなデバイスの作製方法を提供するものである。

【0008】R.C.Haddonらによる1995年3月15日付けの米国特許出願第08/404,221号は、C₆₀に基づいた有機トランジスタを記載している。さらに、A.Dodabalapur et al., Science, Vol.268, p.270(1995)を参照。

【0009】本明細書においては、“有機半導体”とは、他の元素と組み合わせてかなりの量の炭素を含んでいる材料、あるいは炭素元素の同位体（ダイアモンドを除く）を含む材料であって、室温（20℃）において少なくとも $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V s}$ の易動度を有する材料を指し示している。本明細書において考慮している有機半導体は、通常、20℃において 1 S/cm 未満の伝導度を有している。

【0010】本明細書においては、“p型”（“n型”）有機半導体とは、フェルミレベルがその材料中に存在している分子あるいは会合体の最高被占分子軌道（HOMO）のエネルギーに最低空分子軌道（LUMO）のエネルギーよりも近い（遠い）有機半導体を指し示している。この術語は、正電荷担体を負電荷担体よりもより効率的に伝達する（伝達しない）有機半導体を指し示すためにも用いられる。正（負）電荷担体（キャリア）は、一般的に“正孔”（“電子”）と呼称される。

【0011】本明細書においては、有機“pn接合”とは、p型およびn型有機半導体の間の接触領域を指し示している。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は、その概略においては、従来技術に係る有機TFTと比較して実質的に改善された特性（例えばオン／オフ比）を有する新しい有機TFTを含む物品において実現される。本発明に係るいくつかの実施例においては、バイアス条件に依存してp型チャネルあるいはn型チャネルトランジスタ特性が示され、必ずしも高いオン／オフ比を有している訳ではない。

【0013】詳細に述べれば、有機TFTは、有機材料、その有機材料と接触してかつ互いに離れた第一および第二コンタクト手段（例えば金電極）、および前記第一および第二コンタクト手段とは離れていて、それに印加される電圧によって前記第一および第二コンタクト手段の間を流れる電流を制御するように適応させた第三コンタクト手段、を有している。重要なことは、有機材料が、第一導電型を有する第一有機材料層と、前記第一有機材料層と前記第一および第二コンタクト手段との間の少なくとも一部の領域で接触していて前記第一有機材料層とpn接合を形成している第二導電型を有する第二有機材料層とから構成されていて、前記第一有機材料層が前記第一および第二コンタクト手段とは接觸していて前記第三コンタクト手段とは接觸していないことである。従来技術に係るデバイスにおいては、前記第三コンタクト手段はゲートコンタクトとして識別されているものであり、前記第一および第二コンタクト手段はソースおよびドレインコンタクトとして識別されているものである。

【0014】本発明に係るTFTは、例えば 10^6 以上のオン／オフ比を有しており、これは従来技術に係る有機TFTにおいて実現されている値よりも実質的に高い値である。本発明に係るTFTは、さらに、 $0.003 \text{ cm}^2/\text{V s}$ を越える比較的高い易動度を有している。本発明に係るTFTは、20℃かつ動作ゲート電圧において 10^5 を越えるオン／オフ比を示し、少なくとも $3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V s}$ のキャリア易動度を有している。

【0015】本発明に係るTFTにおける第一有機材料は、有機TFTにおける活性層として利用されるのに適したものとして知られている有機材料より構成されている。これらの有機材料には、ポリチオフェンおよびその置換誘導体であるポリ（3-ヘキシルチオフェン）およびポリ（3-オクチルチオフェン）ポリチエニレンビニレンなど、 α -ヘキサチエニレン（ $\alpha-6T$ ）およびその置換誘導体である α 、 ω -ジヘキシル- $\alpha-6T$ など、が含まれる。第一有機材料に適した他の材料は、米国特許第5,315,129号およびG.Horowitz et al., Synthetic Metals, Vol.41-43, pp.1127-1130に記載されている。例えば、第一有機材料は重合度が3より大きい（かつ通常9未満）チオフェンポリマー、チオフェン置換誘導体、およびポリ（チエニレンビニレン）

より第二有機材料におけるフェルミエネルギーである。前記Wに関する表式においては、第二有機材料が第一有機材料よりもはるかに多くの自由キャリアを有しているということが仮定されている。

【0028】ゼロバイアス時にゼロではない幅を有する空乏層が存在することが、第一有機材料層内の自由キャリアの多くを電気的に不活性にすることによって、第一および第二コンタクト手段間のゼロバイアス時の電流(I_D)を低減すると考えられる。

【0029】以上の注釈は本発明の理解を助ける目的のみで記述されたものであり、本発明の特許請求の範囲を限定するものではない。

【0030】本発明に係るトランジスタの特徴は、 V_{bi} 値が比較的大きい(例えば ≥ 0.5 V)ことである。このことは、第一および第二有機材料のフェルミエネルギーの間の差が比較的大きいことを必要とする。

【0031】このことは、図8および9に、それぞれ分離された $\alpha-6T$ および $A1q$ の場合のバンドエッジ配置および $A1q$ と接触した場合の $\alpha-6T$ のバンドエッジ配置として図示されている。よく知られているように、 $\alpha-6T$ および $A1q$ はそれぞれp型およびn型有機半導体として理解されている。図8に示された数値は電子ボルトで表した値であり、図9の番号91-93はそれぞれ絶縁体、 $\alpha-6T$ 、および $A1q$ を示している。

【0032】図5および6は、それぞれ第二有機材料層がない場合およびある場合のMISFET型有機TFTの特性を比較した図である。図5に示されたデータは層21がない場合の図2に示されたタイプのトランジスタから得られたものである。基板はシリコンであり、ゲートコンタクトは30 nm厚の金のストライプである。ゲート絶縁膜は300 nm厚の従来技術に係るSiO₂である。金で構成されたソースおよびドレイン電極は30 nm厚、長さ250 μm幅100 μmであり、互いに12 μm離れて配置されている。p型有機半導体層は50 μm厚の $\alpha-6T$ である。図6に示されたデータは、上記トランジスタに60 nm厚の $A1q$ 層を $\alpha-6T$ 層上に堆積したトランジスタから得られたものである。これらの図より明らかのように、 $A1q$ 層を加えることによって、ゼロゲートバイアス($V_G=0$)におけるドレン電流(I_D)が、具体的には-1.1 μAから-68 nAへと著しく減少している。

【0033】図7は、本発明に係るJ-FET型の有機TFTの特性を示した図である。図より明らかのように、このデバイスは、 $V_G=0$ において充分に低い I_D を有している。図3は、本発明に係るJ-FET型の有機TFTを示した模式図であり、番号31-36は、それぞれ絶縁体基板、第一有機材料層、第二有機材料層、第一コンタクト手段、第二コンタクト手段、および第三コンタクト手段を表している。

【0034】図4は、本発明に係るさらなる実施例を示した図であり、前述された第三の実施例に対応している。番号41-47は、それぞれ基板、第一有機半導体層、第二有機半導体層、第一コンタクト、第二コンタクト、第三コンタクト、およびゲート絶縁層を示している。この実施例における層42はn型有機半導体材料である。

【0035】図7に示されたデータは、図3に示されたタイプのTFTから得られたものである。詳細に述べれば、基板はSiO₂によって覆われたシリコンである。互いに樹状の入れ子になった形状の(inter-digitated)ソース/ドレイン電極(10 nmCr/30 nmAu)が基板上に形成されている。入れ子になった構造の“指”的部分の幅および間隔は10 μmである。この構造全体の大きさは2 mm×2 mmである。50 nm厚の $\alpha-6T$ が入れ子構造の上に蒸着させられており、60 nm厚の $A1q$ が $\alpha-6T$ 上に蒸着させられている。シャドウマスクによって規定された100 nm厚3 mm幅の $A1$ の“指”が、ソース/ドレイン間隙に亘って延在するように $A1q$ 層上に堆積させられている。 $A1$ の“指”はゲート電極として機能する。

【0036】本発明にかかるトランジスタは、適切な基板上に適切な方法によって生成され得る。適切な基板の例としては、ガラス、MYLAR^(R)あるいはKAPT.ON^(R)等のプラスチック、あるいはシリコン(SiO₂によって覆われたものあるいは覆われていないもの)などが挙げられる。

【0037】第一有機材料の品質が従来技術に係るデバイスと同様の純度を有している場合には第二有機材料層を設けることによってデバイス特性が一般には改善されるが、少なくとも $\alpha-6T$ を有するデバイスの場合には、より高い純度の第一有機材料を用いることによってデバイス特性がさらに改善され得る。 $\alpha-6T$ を精製する技法は、1994年12月9日付けの米国特許出願第08/353,032号(“有機薄膜トランジスタ作製方法、およびその方法によって作製された物品”)に記載されている。

【0038】堆積させられた第一有機材料(例えば $\alpha-6T$)を適切に熱処理することにより、その層のモフォロジー(形態)が変化し、さらにデバイス特性が改善されることが本発明の発明者によって見い出されている。より詳細に述べれば、 $\alpha-6T$ 堆積膜を高速熱アーナー(RTA)することによって材料のグレインサイズが、平均グレインサイズが企図されているTFTのチャネル長(通常4-12 μm)を越える程度にまで、実質的に増大する、ということが見い出されている。このような場合には、活性材料は実質的に単結晶と同様に振る舞う。

【0039】 $\alpha-6T$ の通常の堆積後の膜は多結晶であり、100 nm内外の平均グレインサイズを有してい

11

16中の破線は、正の小さなゲート電圧を印加した際のドレイン電流を示している。

【0049】以上の相補有機薄膜トランジスタに関する議論は $\alpha-6T/C_{60}$ に基づいたトランジスタに関してなされているが、本発明はこの構成に限定されている訳ではない。例えば、図11に示されているタイプのトランジスタに関して、 $\alpha-6T$ の代わりに α 、 ω ヘキシル6Tを用いた場合に、図15および16と定性的に同一の特性が実現されている。さらに、前記第一有機材料として示した材料の多くのものが、図12に示された $\alpha-6T/C_{60}$ の組み合わせの場合と同様のエネルギー・バンド構成を有していて適切な伝達特性を有する限りにおいては、p型およびn型チャネル有機薄膜トランジスタに用いられるのに適していることを期待している。詳細に述べれば、p型チャネル材料のLUMOおよびHOMOがn型チャネル材料のHOMOよりも真空レベルに近いことが必要である。

【0050】図15および16に示されたデータは、短チャネル効果、寄生抵抗、およびキャリア易動度の電界依存性を考慮したモデルを用いて解析された。p型チャネル易動度はおよそ $4 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ であり、閾値電圧はおよそ0Vである。n型チャネル易動度はおよそ $5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ であり、n型チャネル閾値電圧はおよそ+40Vである。デバイス特性の非対称性は、 $\alpha-6T$ のHOMOエネルギーがAuの仕事関数にほぼ正確に一致しているが、 C_{60} のLUMOエネルギーがAuの仕事関数にほとんど一致していない、すなわち $>1V$ のボテンシャルバリアが仕事関数とLUMOレベルとの間に存在している、という事実に関連している。しかしながら、コンタクト金属配線およびデバイスの構造の最適化により、n型チャネル閾値電圧とn型チャネルソースードレインオフセット電圧の双方の低減ができることが期待される。

【0051】従来技術に係る（シリコンに基づいた）トランジスタを用いた相補回路は公知であり、低電力消費動作が可能であることも公知である。例えば、W.N.Carr et al., "MOS/LSI Design and Applications" (McGraw-Hill)の第77-78頁を参照。従来技術に係る相補回路においては、どのトランジスタがn型チャネルであってどのトランジスタがp型チャネルであるかが（不純物の選択を通して）予め決定されている。

【0052】本発明の一実施例に従うトランジスタは、印加されるバイアス電圧に依存して、p型チャネルあるいはn型チャネルデバイスのいずれかとして利用され得る。そのため、回路設計者に付加的な自由度が与えられることになる。なぜなら、与えられたトランジスタがあるバイアス条件下ではp型チャネルデバイスとなり、また別のバイアス条件下ではn型チャネルデバイスとなるからである。

【0053】図18は、本発明に係る2つの実質的に同

12

一のトランジスタから構成された相補回路例としてのインバータを模式的に示した図であり、一方のトランジスタはn型チャネルデバイスとして機能し、他方はp型チャネルデバイスとして機能する。

【0054】

【実施例】熱酸化したn型シリコンウエハ（SiO₂厚～0.3μm）が、アセトンおよびメタノール中で注意深く洗浄され、その後DI水によってリーンスされた。その後、従来技術に従って、緩衝酸化膜エッティング（BOE）液中でのエッティングによって、ウエハの所定の部分からSiO₂が除去された。金のコンタクトパッドが露出させられたシリコンとSiO₂との双方の所定の部分に対して従来技術に従って堆積させられた。このシリコン上のパッドは、図11に示されたTFTにおいてゲートコンタクトとして機能し、SiO₂上のパッドはソースおよびドレインコンタクトとして機能する。ゲート長は1.5から25μmの間であり、パッド幅は250μmであった。その後、このようにして準備されたウエハは熱蒸着器（サーマルエバポレーター）（基準圧力<10⁻⁶Torr）にロードされる。米国特許出願第08/353,032号に記載されているように準備されて精製されたある量の $\alpha-6T$ 、およびR.C.Haddon et al., ACS Symposium Series No.481(1992), p.71および前掲の'221米国特許出願に記載されているように準備されたある量のC₆₀がエバポレータ内に配置されていた。15nm厚の $\alpha-6T$ 膜が基板上に昇華させられ、次いで40nm厚のC₆₀膜が昇華させられた。双方の昇華レートは0.5-10nm/sの範囲であった。C₆₀膜の昇華の後、45nmの $\alpha-6T$ 膜が、C₆₀膜を外気から守るために昇華させられた。本発明の発明者によって、C₆₀の伝達特性が酸素にさらすことによって劣化することが見い出されており、この種の劣化は他のn型半導体でも起こり得ることも見い出されている。

【0055】（電気的に不活性な） $\alpha-6T$ 保護膜の堆積の後、ウエハはエバボレーションチャンバーから出されて、トランジスタ特性を測定する真空プローブステーションにすばやくロードされた。図15-17はこのようにして作製されたTFTの一つの特性を示している。

【0056】以上の説明は、本発明の一実施例に関するもので、この技術分野の当業者であれば、本発明の種々の変形例が考案得るが、それらはいずれも本発明の技術的範囲に包含される。

【0057】

【発明の効果】以上述べたごとく、本発明によれば、ソースードレイン電流のオン/オフ比の改善を含む、改善された特性を有する有機TFTデバイスが提供される。

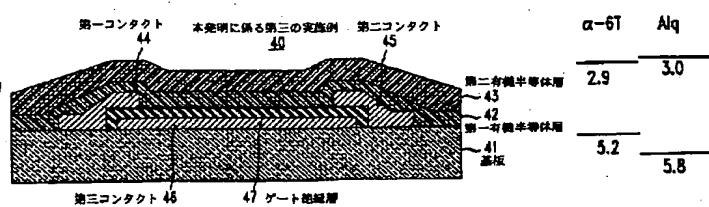
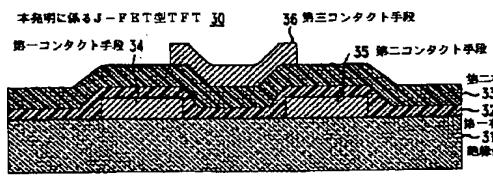
【図面の簡単な説明】

【図1】従来技術に係る有機TFTの模式図である。

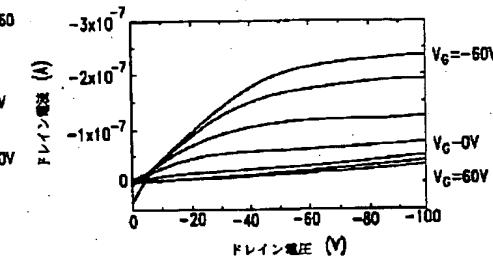
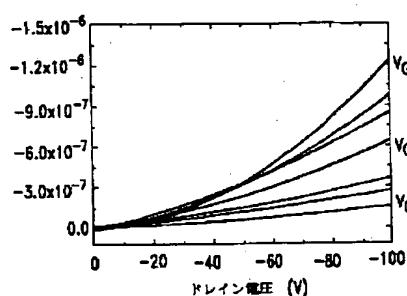
【図2】本発明に係る有機TFTの模式図である。

【図3】本発明に係る有機TFTの模式図である。

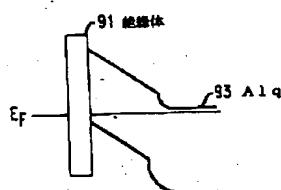
【図3】



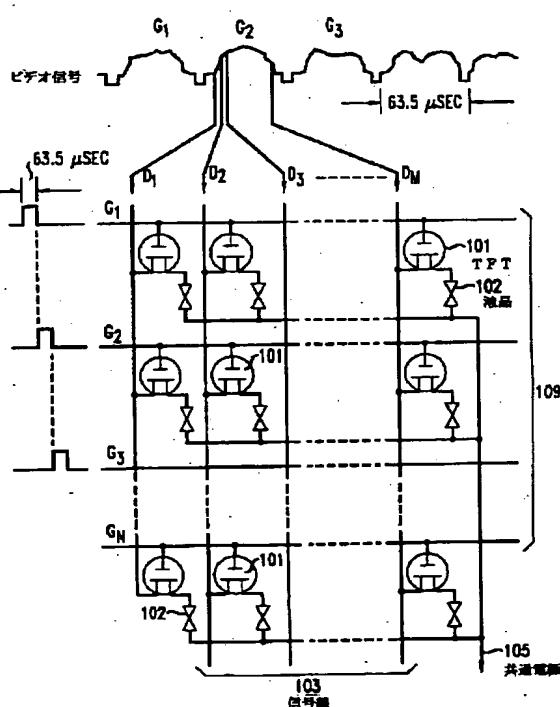
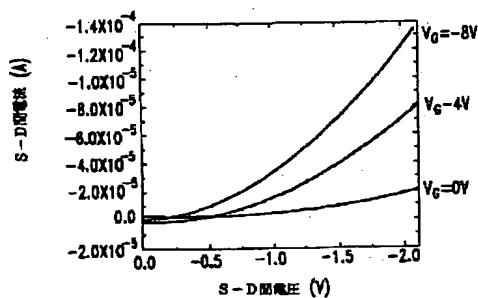
【図5】



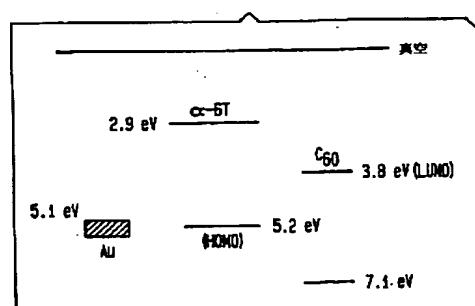
【図6】



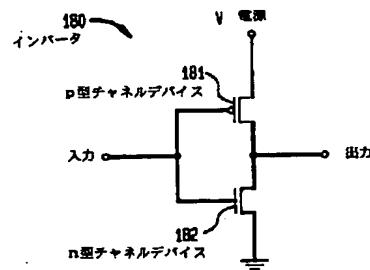
【図7】



【図12】



【図18】



フロントページの続き

(72)発明者 ロバート コート ハッドン
アメリカ合衆国, 07801 ニュージャージー
一, ドーヴァー, ダニエル ストリート
305

(72)発明者 ハワード エダン カツ
アメリカ合衆国, 07901 ニュージャージー
一, サミット, パトラー パークウェイ
135

(72)発明者 ルイザ トーシ
アメリカ合衆国, 07974 ニュージャージー
一, マーレイ ヒル, エタン ドライブ
48, アパートメント 1エー

20